

TERMODINÁMICA

1. Introducción
 2. Trabajo
 3. Primer principio de la Termodinámica. Energía interna
 4. Aplicaciones del primer principio
 5. Capacidades caloríficas de los gases ideales. Expansión adiabática
 5. Máquinas térmicas. Segundo principio de la Termodinámica
 6. Ciclo de Carnot
-

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Objetivos y características generales de la Termodinámica

El objetivo fundamental de la Termodinámica es el estudio de los fenómenos físicos macroscópicos que están relacionados con los conceptos de calor y temperatura, aunque limitándose al estudio de los estados de equilibrio y a las transformaciones que pueden representarse como una serie continua de estados de equilibrio.

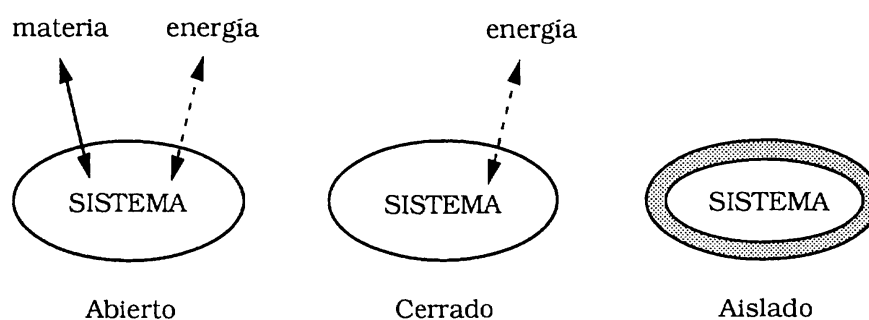
Durante el siglo XIX se establecieron dos importantes leyes que fueron llamadas *primer principio* y *segundo principio de la Termodinámica*. Con el **primero** (Joule, 1843) se estableció la conexión entre el calor y el trabajo mecánico dentro del enunciado general de la conservación de la energía. Mediante el **segundo** (Carnot, 1824) se determina la dirección según la cual tienen lugar los procesos termodinámicos y el estado de equilibrio de un sistema físico. En el año 1906, Nernst estableció el llamado *tercer principio de la Termodinámica*, que fija un límite a la temperatura termodinámica y a la entropía. Existe además un principio cero, que como ya sabemos define el equilibrio térmico y permite definir el concepto de temperatura.

1.2.- Sistemas termodinámicos

Se denomina **sistema termodinámico** a la porción de espacio y su contenido, objeto de nuestro estudio, estando el sistema situado en el interior de una superficie cerrada que lo separa del resto del universo o “medio exterior”. Esta superficie puede ser real (por ejemplo, un gas encerrado dentro de un cilindro provisto de un embolo) o ficticia (por ejemplo, un líquido que circula por un tubo ilimitado). Las dimensiones del sistema deben ser suficientemente grandes para que se puedan definir en él propiedades macroscópicas.

Las superficies de separación o **límites** del sistema pueden ser rígidas o deformables y a su través pueden efectuarse intercambios de energía y de materia con los **alrededores** o medio exterior. Si la superficie de separación permite el intercambio de calor recibe el nombre de **diatérmica** y, en caso contrario, se denomina **adiabática**. También hay que distinguir entre paredes **permeables**, **semipermeables** e **impermeables** al flujo de ciertas sustancias.

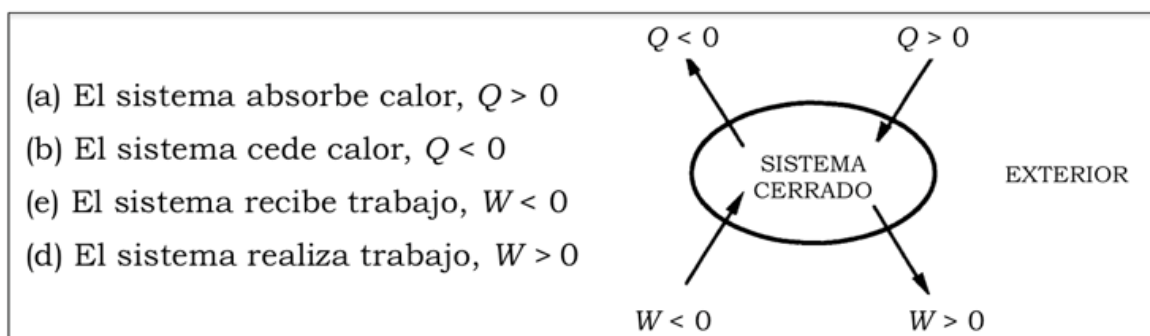
El sistema se llama **cerrado** cuando sólo se efectúan transferencias de energía (calor y trabajo) y **abierto**, cuando a través de sus paredes se realizan intercambios de energía y materia. El sistema es aislado cuando no intercambia energía ni materia con sus alrededores. Dicho de otro modo, es aislado aquel sistema que posee paredes rígidas (trabajo nulo, $dW = 0$), adiabáticas (intercambio de calor nulo, $dQ = 0$) e impermeables (transferencia de materia nula, $dm = 0$).



Los sistemas también se clasifican en **homogéneos** y **heterogéneos**. En los primeros sus propiedades físicas o químicas son siempre idénticas en cualquier punto del sistema (disolución diluida, gas, sólido puro, etc.), mientras que en los segundos el sistema está formado por subsistemas homogéneos de propiedades físicas distintas (disolución saturada de sal en agua, mezcla de hielo con agua, etc.). Cada una de las partes de un sistema heterogéneo con propiedades físicas constantes constituye una **fase**.

1.3.- Signos del calor y el trabajo en Termodinámica

Para los intercambios de calor, Q , y trabajo, W , del sistema con el medio exterior adoptamos el siguiente criterio de signos.



1.4.- Variables termodinámicas y funciones de estado

La descripción del estado de un sistema se realiza mediante los valores que poseen determinadas propiedades macroscópicas conocidas como variables termodinámicas (volumen, presión, temperatura, densidad, etc.).

La experiencia nos dice que basta con conocer los valores de un pequeño número de variables para caracterizar el sistema. Estas variables independientes se denominan **variables de estado** y las restantes variables pueden expresarse en función de aquéllas. Así por ejemplo, un gas puede expresarse mediante un par de variables independientes, que normalmente se eligen entre la *presión*, el *volumen* y la *temperatura*.

Toda función que puede expresarse con ayuda de las variables de estado se denomina **función de estado**. La *energía interna* o la *entropía* son funciones de estado, el calor o el trabajo no son funciones de estado.

La descripción del estado de un sistema se realiza mediante los valores que poseen determinadas propiedades macroscópicas conocidas como variables termodinámicas (volumen, presión, temperatura, densidad, etc.).

1.5.- Estados de equilibrio y ecuación de estado

Se dice que existe **equilibrio termodinámico** cuando un sistema puede alcanzar un estado en el cual las variables macroscópicas como temperatura T y presión p toman un valor constante, independiente del tiempo. El equilibrio termodinámico conlleva normalmente:

- *Equilibrio térmico*: igual temperatura en todos los puntos del sistema.
- *Equilibrio mecánico*: igual presión en todos los puntos del sistema.
- *Equilibrio químico*: igual composición química en todos los puntos del sistema.

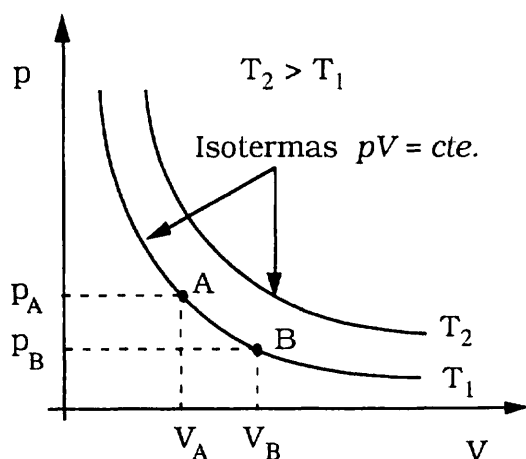
Cuando un sistema homogéneo está en equilibrio termodinámico, entre sus variables de estado existe una relación denominada ecuación de estado. Por ejemplo, para gases las variables son p , V y T (sistemas pVT):

$$f(p, V, T) = 0$$

1.6.- Procesos termodinámicos

En el caso de un gas ideal es posible determinar el valor de una de las variables de estado de un gas en función de las demás. y de este modo, para una cantidad fija de gas (n constante). dos variables cualesquiera de las restantes sirven para determinar la tercera. Normalmente suelen elegirse p y V como variables independientes y luego se determina el valor de T a partir de la ecuación $pV = nRT$. De este modo los valores de p y V determinan el estado del gas. Un estado de un sistema como es el gas puede representarse sobre un

*diagrama **p-V** o **diagrama de Clapeyron***, volumen en abscisas y presión en ordenadas. Cada punto del diagrama corresponde a valores definidos de p y V , es decir, cada punto del diagrama p - V representa un estado del sistema con un número determinado de moles n . A partir de los valores de p y V se puede evaluar la temperatura T de ese estado, o sea, que cada punto del diagrama tiene asociado un valor de temperatura. Existe un conjunto de estados que tiene la misma temperatura, que en la figura siguiente se han representado mediante las líneas curvas. y que reciben el nombre de **isotermas**.



Los estados A y B, representados en este diagrama de Clapeyron, tienen igual temperatura pues pertenecen a la misma isoterma.

Se dice que un sistema experimenta un **proceso** o **transformación termodinámica** cuando, al modificar una ligadura interna o externa, alguna de sus variables de estado se modifica con el tiempo. Los estados inicial y final del proceso se consideran en equilibrio. Los diagramas p - V son útiles para representar procesos en los que cambia el estado de un sistema. Si a lo largo del proceso permanece constante alguna de las variables p , V , T , el proceso se denomina:

- (a) **Isóbaro** cuando $p = \text{constante}$
- (b) **Isócoro** cuando $V = \text{constante}$
- (c) **Isotermo** cuando $T = \text{constante}$

y si no hay intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores. El proceso recibe el nombre de:

- (d) **Adiabático** cuando $Q = 0$

Un proceso termodinámico es **cuasiestático** (casi estático) cuando transcurre con suficiente lentitud como para considerarse que el sistema está en equilibrio durante cualquier instante del proceso. Esto significa que en cualquier instante, el sistema en evolución puede definirse por medio de variables macroscópicas y la ecuación de estado sigue siendo válida. En particular, los valores de p y V van a estar bien definidos y todo el proceso

cuasiestático puede representarse en el diagrama p - V mediante una curva que corresponda a los valores sucesivos de presión y volumen por los que pasa el sistema.

Si es posible invertir exactamente la transformación modificando infinitamente poco las condiciones exteriores, se dice que el proceso es **reversible**. Cuando los estados intermedios del proceso no son de equilibrio, el proceso es **irreversible**.

No hay que confundir el término cuasiestático con el término reversible. Aunque todo proceso reversible tiene que ser cuasiestático, no todo proceso cuasiestático es reversible. Por ejemplo, un alambre elástico puede alargarse en forma cuasiestática hasta sobrepasar su límite de elasticidad, en cuyo instante el fenómeno ya no puede invertirse. El proceso es cuasiestático, pero no reversible.

Para que un proceso sea reversible tiene que tener las siguientes características:

(1) Basta modificar infinitamente poco las condiciones del sistema para que la evolución cambie de sentido y está formado por una sucesión de infinitos estados de equilibrio.

(2) Es infinitamente lento.

(3) El rendimiento de la transformación es superior a cualquier otro que se verificase por vía irreversible.

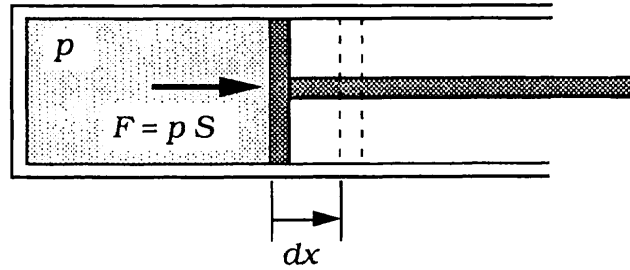
(4) En general, es irrealizable.

2.- TRABAJO

2.1.- Trabajo en un cambio de volumen

Ya hemos visto como el calor es una energía transferida entre un sistema y su entorno debido a una diferencia de temperatura entre ellos, pero existe otro tipo de transferencia de energía entre ambos (sistema y entorno) que se denomina **trabajo**. De los diferentes tipos de trabajo existentes vamos a limitarnos al estudio del trabajo mecánico realizado por fuerzas que ejerce el sistema sobre su entorno (*trabajo externo*).

Un ejemplo sencillo del trabajo realizado por un sistema es el trabajo mecánico realizado por la fuerza de presión de un fluido al desplazar la pared móvil de un recipiente como se indica en la figura siguiente.



Consideramos que el fluido (sistema) encerrado en el recipiente experimenta una expansión infinitesimal cuando el émbolo (que forma parte de los alrededores) se desplaza la cantidad dx . Si el área de la pared del émbolo es S y la presión del fluido es p , éste ejerce sobre el pistón una fuerza:

$$F = pS$$

y el trabajo realizado por esta fuerza, dW , es:

$$dW = Fdx = pSdx$$

pero como $S dx$ es el cambio infinitesimal de volumen del sistema, dV , el trabajo realizado por éste se escribe finalmente como:

$$dW = p dV$$

En una expansión o aumento de volumen ($dV > 0$) la fuerza que ejerce el fluido tiene el mismo sentido que el desplazamiento y el trabajo realizado por el sistema es positivo ($dW > 0$). Por el contrario, en una compresión el volumen del fluido disminuye ($dV < 0$) y la fuerza ejercida por éste es opuesta al desplazamiento del émbolo, de modo que el trabajo es negativo ($dW < 0$). En un proceso a volumen constante ($dV = 0$) el trabajo realizado es nulo ($dW = 0$).

Para un proceso finito entre dos estados 1 y 2. en que el volumen cambie cuasiestáticamente desde V_1 a V_2 el trabajo total W se obtiene mediante la integral:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Para poder evaluar la integral es necesario conocer como varía la presión con el volumen durante el proceso. es decir. necesitamos saber cual es la ecuación de estado que liga la presión p con el volumen V . En particular, si

el proceso es isóbaro ($p = \text{constante}$), la presión no cambia de su valor inicial p_1 y, por tanto:

$$W = p_1(V_2 - V_1)$$

o bien, como $\Delta V = V_2 - V_1$, entonces $W = p_1 \Delta V$.

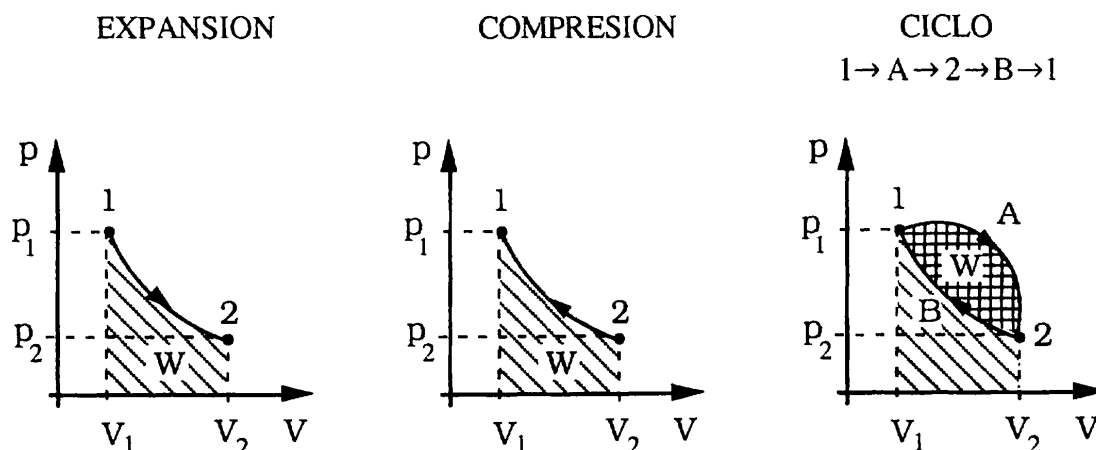
Aunque hemos representado el trabajo elemental mediante la expresión dW , no quiere decir que sea una diferencial exacta sino que, al igual que dQ , cuando escribimos dW nos estamos refiriendo a una cantidad pequeña de trabajo. Por la misma razón, al integrar la ecuación $dW = p dV$, no hemos escrito $W_2 - W_1$, sino simplemente W (o bien W_{12}), pues el *trabajo es una forma de energía que aparece en el proceso y no una magnitud contenida en el sistema*. El trabajo, por tanto, **no es una función de estado**, y en una transformación entre dos estados extremos 1 y 2, **depende del “camino recorrido”** para ir de 1 a 2. Físicamente esto deriva del hecho de que p , además de depender de V , es función de otras variables, tales como la temperatura T , que varían a lo largo del camino de integración.

En algunos libros tanto el calor como el trabajo elemental vienen representados por δQ y δW , respectivamente. para indicar que no se trata de diferenciales exactas. Nosotros, sin embargo, usaremos dQ y dW , pero teniendo en cuenta lo que significan estas expresiones.

2.2.- Representación geométrica del trabajo

La relación entre la presión y el volumen de un sistema durante un proceso reversible puede representarse gráficamente en un diagrama de Clapeyron (p - V) mediante una curva cuyos puntos indiquen en cada instante los valores de estas variables. El trabajo será el área debajo de dicha curva.

Si el sistema se expande, el área bajo la curva se considera positiva: si el sistema se comprime, dicha área es negativa porque el trabajo se realiza contra el sistema. Por último, si el proceso es un ciclo, es decir, los estados inicial y final coinciden, el trabajo corresponde al área encerrada dentro del ciclo. El hecho de que el trabajo en un ciclo sea distinto de cero es una prueba de que dW no es una diferencial exacta. y, por tanto, el trabajo no es una propiedad del sistema.



2.3.- Cálculo del trabajo para un gas ideal

Podemos distinguir los siguientes casos:

PROCESOS REVERSIBLES

(a) **Proceso isócoro ($dV = 0$):** En este caso el trabajo es nulo por ser el volumen constante.

(b) **Proceso isóbaro ($dp = 0$):** En este caso, al ser la presión p constante, queda:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$$

(c) **Proceso isoterma ($dT = 0$):** Si el sistema es un gas ideal que evoluciona a temperatura constante T desde el estado (p_1, V_1) al estado (p_2, V_2) , teniendo en cuenta la ecuación de los gases ideales $pV = nRT$, se obtiene:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \\ &= p_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = p_2 V_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = p_1 V_1 \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \end{aligned}$$

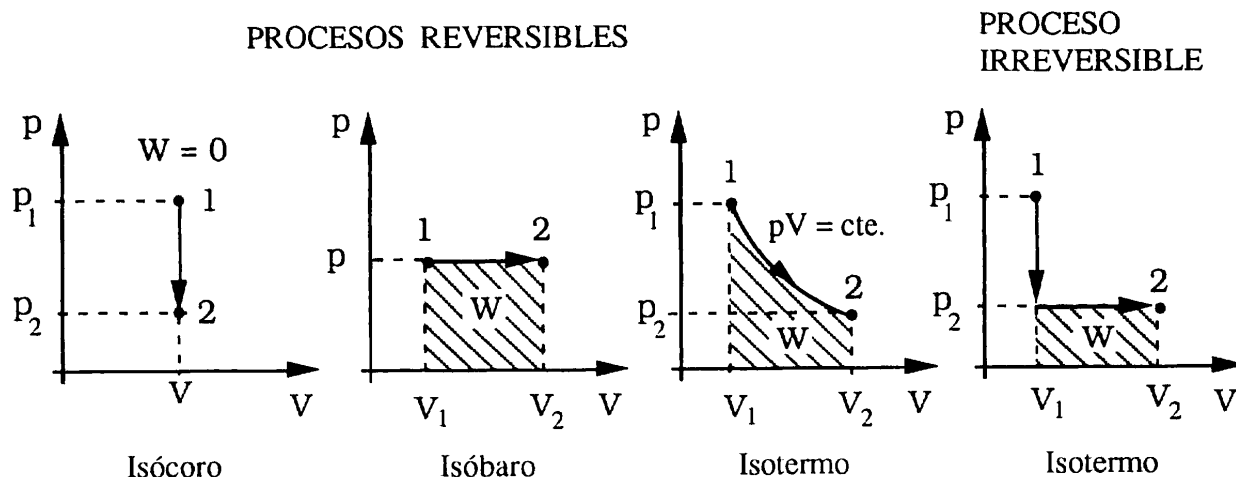
donde hemos hecho uso de que para T constante se cumple la ley de Boyle-Mariotte ($p_1 V_1 = p_2 V_2$). Vemos que si $V_2 > V_1$ (expansión), entonces $W > 0$, mientras que si $V_2 < V_1$ (compresión), se tendrá $W < 0$.

PROCESOS REVERSIBLES

Si un sistema gaseoso está en equilibrio a la presión p_1 y el volumen V_1 y la presión exterior se disminuye bruscamente hasta el valor p_2 , el gas se expande hasta el volumen V_2 , y el **trabajo de expansión isoterma** será:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_2(V_2 - V_1) = nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right) = nRT \frac{p_1 - p_2}{p_1} = -nRT \frac{\Delta p}{p_1}$$

siendo $\Delta p = p_2 - p_1$ la variación de presión que experimenta el gas.



3.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. ENERGÍA INTERNA

Hasta ahora hemos considerado dos tipos de transferencia de energía entre un sistema y su entorno: calor y trabajo. de modo que si durante un proceso se cede un calor Q al sistema y éste realiza un trabajo W , la **energía total** transferida al sistema desde el exterior será, evidentemente, $Q - W$.

También sabemos que tanto el trabajo realizado por un sistema como el calor cedido al mismo que experimenta un proceso, entre un estado inicial y otro final, depende de los detalles de dicho proceso, es decir, del “camino seguido” entre los estados inicial y final. Sin embargo, resulta que la energía total transferida a un sistema durante un proceso no depende de los detalles del mismo, sino únicamente de los estados inicial y final. Es decir, mientras que W y Q dependen del proceso, la diferencia $Q - W$ no depende del proceso. y sólo es función de los estados inicial y final del sistema.

Este resultado constituye el **primer principio de la Termodinámica**: En todo proceso en que se cede un calor Q al sistema y éste realiza un trabajo W , la energía total transferida a dicho sistema es igual al cambio en su energía interna ΔU . Así pues, la ecuación correspondiente al primer principio de la Termodinámica se escribe como:

$$Q - W = \Delta U = U_2 - U_1$$

En esta ecuación U_1 y U_2 son las energías internas del sistema en los estados inicial (1) y final (2) del proceso. Si en vez de ser calor suministrado al sistema se trata de calor cedido por éste a los alrededores o, en vez de ser trabajo realizado por el sistema, se trata de trabajo realizado sobre el mismo, la expresión anterior sigue siendo válida con el correspondiente convenio de signos para el calor y el trabajo que conocemos. Cuando la transformación termodinámica es infinitesimal, la ecuación anterior se escribe:

$$dU = dQ - dW$$

indicando claramente que dQ y dW corresponden a un cambio muy pequeño, y que no son diferenciales exactas. Sin embargo, dU si es una diferencial exacta, es decir, **la energía interna es una función de estado**.

Es evidente que en un sistema aislado ($W = 0$ y $Q = 0$), la energía interna permanece constante ($\Delta U = 0$).

La energía interna de un sistema puede interpretarse a nivel molecular. En los gases diluidos y también en los gases ideales, la energía potencial de interacción entre las moléculas es despreciable, y la energía interna es la suma de las energías cinéticas de las moléculas de dicho sistema. De este modo, un aumento de energía interna de un gas ideal corresponde a un aumento en la energía cinética de sus moléculas y, por tanto, a un aumento de la temperatura, pues la energía cinética es proporcional a ésta.

Otro modo interesante de expresar el primer principio es el siguiente: *Es imposible construir una máquina que produzca trabajo sin consumir una cantidad equivalente de energía*. A un artefacto que no cumpliera tal postulado se le designa con el nombre de móvil perpetuo de primera especie. La imposibilidad del **móvil perpetuo de primera especie** constituye la base experimental del primer principio, pues el trabajo se produce a expensas de una disminución de energía interna, y ésta, por ser finita, terminará por agotarse.

4.- APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO

El primer principio de la Termodinámica describe los cambios de energía en cualquier proceso que lleve a un sistema desde un estado inicial de equilibrio a un estado final de equilibrio. Aplicaremos ahora esta ley a distintos tipos de procesos.

(a) **Proceso isócoro:** En este caso $dV = 0$ y por tanto $dW = 0$, con lo cual queda:

$$\Delta U = Q - W = Q - 0 = Q$$

Es decir, como $W = 0$ el calor es igual al cambio en la energía interna. Si se trata de calor suministrado al sistema ($Q > 0$), entonces la energía interna aumenta ($\Delta U > 0$), mientras que si es el sistema el que cede calor al exterior ($Q < 0$), su energía interna disminuye ($\Delta U < 0$).

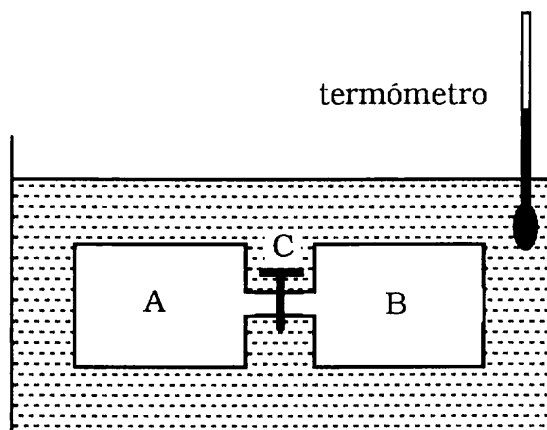
(b) **Proceso adiabático:** En un proceso adiabático no se cede calor al sistema ni éste cede a los alrededores. Por tanto $Q = 0$, con lo cual:

$$\Delta U = Q - W = 0 - W = -W$$

En este proceso, si el sistema realiza trabajo ($W > 0$) disminuye su energía interna ($\Delta U < 0$), mientras que si se hace trabajo sobre el sistema ($W < 0$), aumenta su energía interna.

(c) **Proceso isóbaro:** En este caso tanto el trabajo como el calor pueden ser distintos de cero y, por tanto, contribuir al cambio de la energía interna del sistema.

(e) **Expansión libre de un gas ideal:** Para los gases la energía interna permanezca prácticamente invariable si la temperatura permanece constante. Este hecho fue observado por vez primera por Joule. El dispositivo que utilizó se ha esquematizado en la siguiente figura.



Dos vasijas A y B, sumergidas en un cano de agua, están conectadas mediante una válvula de paso, C. El recipiente A se llenó con el gas a estudiar mientras que en B se había hecho el vacío y luego se abrió la llave de paso permitiendo que el gas se expansionara hasta igualarse las presiones en los dos recipientes. Después de agitar el agua midió de nuevo la temperatura y observó que ésta no había cambiado. Por tanto $Q = 0$.

Como el gas se expande libremente en el vacío, el trabajo de expansión W es nulo. En consecuencia, de acuerdo con el primer principio, la energía interna no varía $\Delta U = 0$, es decir, $U_1 = U_2$. Como la presión y el volumen específico del gas han variado, mientras que su temperatura permanece constante, se llega a la conclusión de que *para cualquier gas la energía interna depende sólo de la temperatura*. Esta afirmación, muy aproximada para los gases reales, se cumple exactamente para los gases ideales (un gas real se aproxima a uno ideal a bajas presiones). Por tanto, para un gas ideal es posible escribir:

$$U = f(T)$$

ecuación conocida como **Ley de Joule** y que nos dice que la energía interna de un gas ideal es una función exclusiva de la temperatura.

(e) **Proceso isoterma:** Al igual que en el caso isóbaro, en un proceso isoterma tanto el trabajo como el calor pueden ser distintos de cero y, por tanto, contribuir al cambio de la energía interna del sistema. Para el caso de un gas ideal, hemos visto que su energía interna sólo es función de la temperatura y, por tanto, como en un proceso isoterma la temperatura no varía, *la energía interna de un gas ideal no varía* tampoco, por lo que para un gas que realiza un proceso isoterma se cumple $W = Q$.

(f) **Proceso cíclico:** En todo proceso cíclico, al coincidir los estados inicial y final, se cumple que $U_1 = U_2$, y por tanto:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

En un proceso cíclico, de acuerdo con el primer principio, el calor y el trabajo coinciden:

$$W = Q$$

Es decir, el trabajo total realizado por el sistema en un ciclo es igual al calor neto cedido a dicho sistema. De la misma manera, el trabajo total realizado sobre el sistema es igual al calor neto que cede el sistema al exterior.

TRANSFORMACIONES TERMODINÁMICAS DE LOS GASES IDEALES

Transformación	Calor	Trabajo	Variación de la Energía Interna
Isócora ($V=\text{cte}$)	$Q = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1)$	$W = 0$	$\Delta U = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1)$
Isobara ($p=\text{cte}$)	$Q = n \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1)$	$W = p \cdot (V_2 - V_1)$	$\Delta U = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1)$
Isoterma ($T=\text{cte}$)	$Q = W$	$W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\Delta U = 0$
Adiabática ($Q=0$)	$Q = 0$	$W = -\Delta U$	$\Delta U = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1)$

5.- CAPACIDADES CALORÍFICAS DE LOS GASES IDEALES. EXPANSIÓN ADIABÁTICA

5.1.- Capacidades caloríficas molares de los gases ideales

Para un **gas ideal monoatómico** la capacidad calorífica molar a volumen constante es:

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

cuyo valor numérico es aproximadamente $3 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 12.5 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Como la energía interna de un gas ideal sólo depende de la temperatura, en todos los procesos con gases ideales se cumplirá la ecuación:

$$dU = nC_V dT$$

Si el gas sigue un proceso elemental a presión constante (**isóbaro**) de manera que la temperatura cambia en dT , según el primer principio se cumplirá $dU = dQ - dW$, pero ahora $dW = p dV$, $dQ = nC_p dT$ y $dU = nC_V dT$, donde ahora C_p es la capacidad calorífica molar a presión constante. Teniendo en cuenta la ecuación del primer principio, $dU = dQ - dW$, nos queda la ecuación:

$$nC_V dT = nC_p dT - p dV$$

En este caso:

$$d(pV) = dpV + p dV = 0 + p dV = p dV$$

pues al ser un proceso a presión constante $dp = 0$. Como la ecuación de estado de un gas ideal es $pV = nRT$ y $d(pV) = p dV$, para un proceso isóbaro queda:

$$p dV = nR dT$$

con lo cual, la ecuación del primer principio se expresa como:

$$nC_V dT = nC_p dT - nR dT$$

de donde es inmediato obtener la **ley de Mayer**:

$$C_p - C_V = R$$

que es válida para cualquier gas ideal y que muestra que $C_p > C_V$ en una cantidad R , es decir, en $2 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. De la ecuación anterior, se obtiene que para un gas ideal monoatómico:

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

cuyo valor numérico es aproximadamente $5 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 20.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se define la constante adimensional γ como el cociente entre las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante $\gamma = C_p/C_V$. Para un gas monoatómico:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

Para un **gas ideal diatómico** las capacidades caloríficas molares a volumen constante y a presión constante son:

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

$$C_p = \frac{7}{2} R$$

y además $\gamma = C_p/C_V = 7/5 = 1.40$.

5.2.- Proceso adiabático para un gas ideal

En un proceso adiabático no existe transferencia de calor entre un sistema y su entorno. Si un gas ideal experimenta un proceso adiabático cuasiestático, además de la ecuación de estado $pV = nRT$, en cada instante la presión y el volumen están relacionados mediante la ecuación $pV^\gamma = \text{constante}$.

Si consideramos un proceso elemental adiabático, entonces $dQ = 0$ y el primer principio de la Termodinámica se escribe:

$$dQ = 0 = dU + p dV$$

donde hemos escrito $dW = p dV$. Como para un gas ideal $dU = nC_V dT$, se tiene que:

$$0 = nC_V dT + p dV$$

de donde:

$$dT = - \frac{p dV}{nC_V} \quad (\text{proceso adiabático})$$

y diferenciando la ecuación de estado del gas ideal, $pV = nRT$, se obtiene la relación $p dV + V dp = nR dT$, de donde:

$$dT = \frac{p dV + V dp}{nR} \quad (\text{gas ideal})$$

Eliminando dT y n en las dos últimas ecuaciones y haciendo uso de la ley de Mayer, $C_p - C_V = R$, y de la definición de $\gamma = C_p/C_V$, tenemos:

$$p dV + V dp = - \frac{R}{C_V} p dV = - \frac{C_p - C_V}{C_V} p dV = - (\gamma - 1) p dV$$

y reordenando esta ecuación resulta para el proceso adiabático elemental:

$$V dp = - \gamma p dV \quad \text{es decir} \quad \frac{dp}{p} = - \gamma \frac{dV}{V}$$

Para un proceso finito hay que integrar la ecuación anterior, obteniéndose:

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{constante}$$

donde hemos supuesto que γ no varía en el rango de integración considerado. La ecuación anterior se escribe finalmente como:

$$pV^\gamma = \text{constante}$$

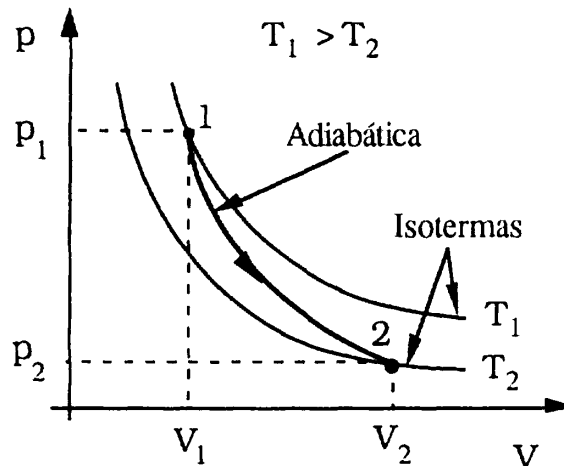
y en función de las variables T y V , o bien p y T , la ecuación de las adiabáticas se escribe como:

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cte.}$$

y también

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Cte.}$$

Como $\gamma > 1$, en un punto en el que coincidan una adiabática y una isoterma, la pendiente de la adiabática es mayor que la pendiente de la isoterma.



Es fácil comprobar que en una compresión o expansión adiabática reversible de un gas ideal, desde un estado 1 a otro 2, el trabajo realizado es:

$$W = nC_V (T_1 - T_2) = \frac{nC_V}{nR} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

6.- MÁQUINAS TÉRMICAS. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

6.1.- Necesidad del Segundo Principio

Muchos procesos termodinámicos se efectúan espontáneamente en un sentido pero no en el opuesto. Así por ejemplo, el calor fluye espontáneamente de un cuerpo caliente a uno más frío, pero nunca al revés, aunque esto no está prohibido por el primer principio. En la experiencia de Joule un gas de un recinto se expande en uno vacío y las presiones de los dos recintos se igualan. Las energías internas inicial y final son iguales, pero la probabilidad de que el sistema vuelva espontáneamente a las condiciones iniciales es prácticamente nula. Es posible convertir energía mecánica totalmente en calor, pero en la dirección inversa no se puede construir una máquina que convierta el calor totalmente en energía mecánica.

La respuesta a estas cuestiones tiene que ver con la dirección de los procesos termodinámicos y constituye el segundo principio de la Termodinámica. Este principio impone limitaciones fundamentales al rendimiento de una máquina térmica y se aplica a problemas prácticos importantes. También se puede plantear el segundo principio en términos del concepto de **entropía**, medida cuantitativa del grado de desorden o aleatoriedad de un sistema. La noción de entropía ayuda, por ejemplo, a explicar por qué la tinta mezclada con agua nunca se separa espontáneamente y por qué multitud de otros procesos al parecer posibles nunca se observan.

6.2.- Máquinas térmicas

Una **máquina térmica** es un dispositivo que transforma calor parcialmente en trabajo o energía mecánica. Por lo general una cantidad de materia dentro de la máquina experimenta entrada y salida de calor, expansión o compresión, y a veces cambio de fase. Llamamos a ésta la **sustancia de trabajo** de la máquina. En un motor de combustión interna la sustancia de trabajo es una mezcla de combustible y aire; en una turbina de vapor, es el agua. El tipo de máquina más fácil de analizar es aquél en el que la sustancia de trabajo efectúa un **proceso cíclico**, una sucesión de procesos que al final deja la sustancia en el estado en que inició el ciclo.

6.3.- Enunciado de Kelvin-Planck del Segundo Principio

Una transformación en la que un sistema intercambia calor con una sola fuente térmica recibe el nombre de **transformación monoterma**, de manera que si un sistema realiza un ciclo mono termo poniendo en juego el trabajo W y el calor Q , según el Primer Principio, por tratarse de un ciclo deberá cumplirse $\Delta U = 0$ y, por tanto, $W = Q$. Matemáticamente esta igualdad puede satisfacerse de dos formas:

(a) $W < 0$, $Q < 0$

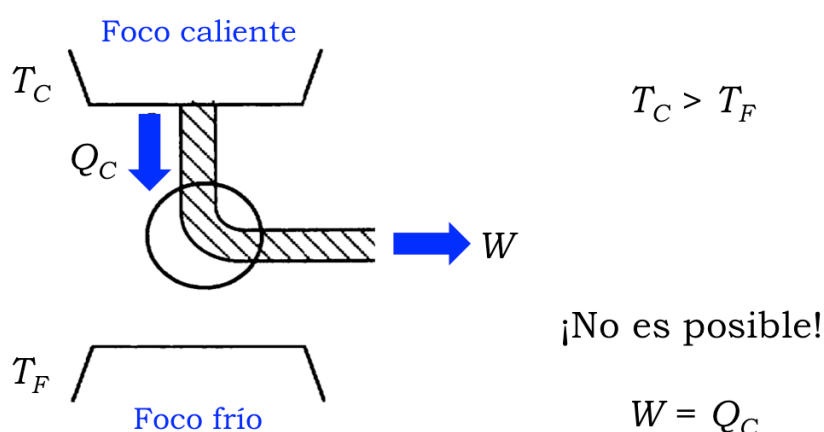
Se hace trabajo sobre el sistema y éste suministra calor. Por ejemplo, En la experiencia de las paletas y el calorímetro de Joule, el sistema recibe trabajo ($W < 0$) y eleva su temperatura; para volver a las condiciones iniciales y cerrar el ciclo, el sistema se enfría cediendo calor ($Q < 0$).

(b) $W > 0$, $Q > 0$

El sistema recibe calor y realiza trabajo. Este proceso no contradice el Primer Principio de la Termodinámica.

“No es posible ninguna transformación termodinámica cuyo único resultado sea la absorción de calor de un solo foco y la producción de una cantidad equivalente de trabajo”.

Este enunciado, cuyo origen es experimental, rechaza todas las tentativas realizadas para construir el *móvil perpetuo de segunda especie* o motor perpetuo que convertiría cíclicamente, y a expensas de una sola fuente, calor en trabajo.



Si el ciclo mono termo se realizara reversiblemente, debería verificarse forzosamente que $W = Q = 0$, ya que aunque $Q < 0$ y $W < 0$ son compatibles con el enunciado de Kelvin-Planck del Segundo Principio, bastaría invertir el ciclo para que se verificase $Q > 0$ y $W > 0$, en contra de dicho enunciado.

En este enunciado es básica la expresión “cuyo único resultado”, pues, por ejemplo, un gas en un cilindro que se expande reversible e isotérmicamente contra un émbolo, tomando calor de un solo foco, realiza trabajo y, por ser $\Delta U = 0$, este trabajo positivo es igual al calor absorbido, también positivo. Sin embargo, este no es el único resultado de la transformación, ya que el gas ocupa en el estado final un volumen superior al inicial. El proceso es permitido por el Segundo Principio.

Puesto que es imposible obtener trabajo en un ciclo monotermino, veamos que ocurre cuando el sistema intercambia calor con dos focos a temperaturas distintas. Si llamamos Q_C y Q_F a las cantidades de calor intercambiada. Respectivamente, con los focos de temperaturas T_C (foco caliente) y T_F (foco frío). siendo evidentemente $T_C > T_F$. se cumplirá en un ciclo $\Delta U = 0$, luego:

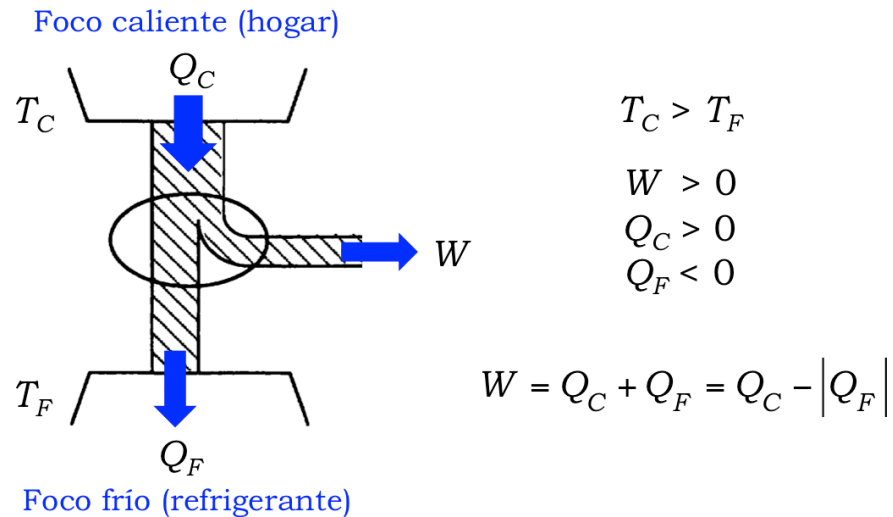
$$W = Q_C + Q_F$$

y nada se opone, según el Primer Principio, a que los dos focos cedan calor al sistema o que el foco frío le ceda calor y el foco caliente lo reciba. Si queremos que el sistema realice trabajo, $W > 0$, tendrá que ser $Q_C + Q_F > 0$, y podrían darse los tres casos siguientes:

(a) Si $Q_C > 0$ y $Q_F > 0$, es decir, ambos focos ceden calor al sistema, podríamos imaginar un tercer foco a temperatura superior a la de ambos que por simple contacto les cedería las cantidades de calor Q_C y Q_F ; entonces tendríamos en total un ciclo monotermino y, por tanto, el trabajo no podría ser positivo según el enunciado de Kelvin-Planck.

(b) Si $Q_C < 0$ y $Q_F > 0$, siendo $|Q_C| < |Q_F|$, llegamos a la misma conclusión, pues utilizando un foco auxiliar de temperatura comprendida entre T_C y T_F , este foco tomaría por contacto una cantidad de calor Q_C a T_C y cedería Q_F a T_F , con lo cual la diferencia $Q_F - Q_C$ se convertiría íntegramente en trabajo y volveríamos al ciclo monotermino.

(c) Si $Q_C > 0$ y $Q_F < 0$, siendo $|Q_C| > |Q_F|$. Este es el único caso posible y el que siguen las máquinas térmicas. *La diferencia, en módulo, entre el calor absorbido del foco caliente y el cedido al foco frío es transformada en trabajo*, como se ve en la siguiente figura.



El **rendimiento**, η , de esta transformación es:

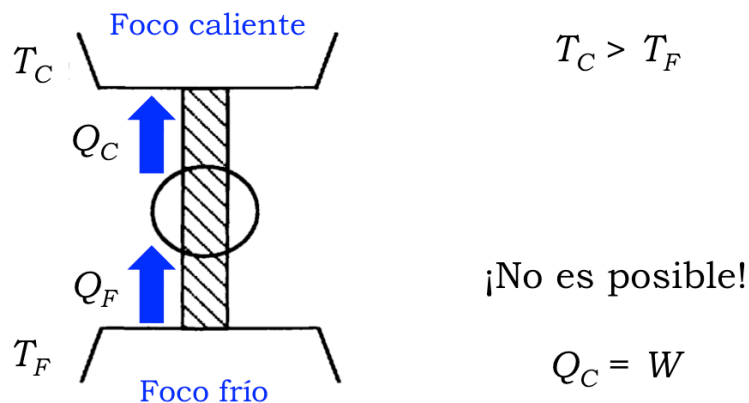
$$\eta = \frac{W}{Q_C}$$

Así como la energía mecánica puede transformarse íntegramente en calor, sólo una fracción de la energía calorífica disponible puede transformarse en trabajo mediante una máquina de funcionamiento periódico.

6.4.- Enunciado de Clausius del Segundo Principio

El objetivo de un refrigerador es transferir calor de un cuerpo frío a otro caliente. La experiencia nos dice que para ello hace falta consumir siempre cierto trabajo. Este hecho experimental constituye el **enunciado de Clausius del Segundo Principio de la Termodinámica**:

"No es posible ningún proceso espontáneo cuyo único resultado sea el paso de calor de un recinto a otro de mayor temperatura".



6.5.- Rendimiento de las máquinas térmicas y frigoríficas

6.5.1.- Rendimiento de una máquina térmica

Una máquina térmica, en cada ciclo, recibe una cantidad de calor Q_C de un foco caliente, produce una cantidad de trabajo W y cede una cantidad de calor Q_F a un foco frío. El rendimiento η es el cociente entre la energía útil W y la energía absorbida en cada ciclo Q_C por la máquina térmica. Como $Q_C > 0$ y $Q_F < 0$, queda:

$$W = Q_C + Q_F = Q_C - |Q_F|$$

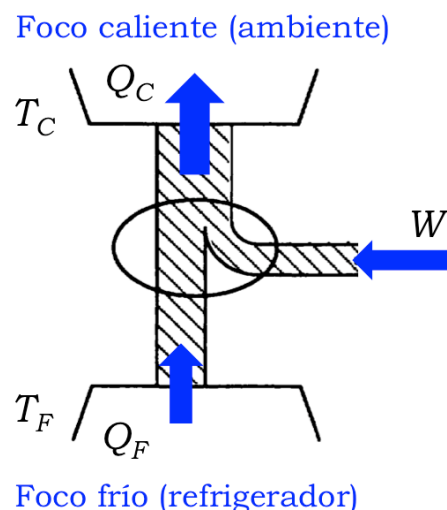
y por tanto:

$$\eta = \frac{W}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C}$$

como $Q_F \neq 0$ y $Q_C > |Q_F|$, entonces el rendimiento es siempre menor que la unidad. Por ello el Segundo Principio puede enunciarse también en otra forma práctica: "Es imposible construir una máquina térmica de rendimiento unidad".

6.5.2.- Eficiencia de una máquina frigorífica

Una **máquina frigorífica** toma calor Q_C de un foco frío (*refrigerador*) a temperatura T_F y cede una cantidad de calor Q_C a un foco caliente (*ambiente*) a una temperatura T_C , mediante el aporte de una determinada cantidad de trabajo desde el exterior W .



$$T_C > T_F$$

$$W < 0$$

$$Q_C < 0$$

$$Q_F > 0$$

$$W = Q_C + Q_F = -|Q_C| + Q_F$$

Además, según el Primer Principio:

$$W = Q_C + Q_F = -|Q_C| + Q_F$$

En esta máquina frigorífica la energía útil es la extraída Q_F en forma de calor del foco frío y la energía absorbida, en módulo, es el trabajo W , cambiado de signo. Luego, su rendimiento E será:

$$E = \frac{Q_F}{-W} = \frac{Q_F}{-Q_C - Q_F} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_C}{Q_F}} = \frac{1}{\frac{|Q_C|}{Q_F} - 1}$$

como $Q_F \neq 0$ y $|Q_C| > Q_F$, entonces el rendimiento es mayor que la unidad. Al parámetro E se le da el nombre de *efecto frigorífico* o *coeficiente de amplificación frigorífica*.

En muchas ocasiones E se conoce con el nombre de eficiencia de la máquina frigorífica.

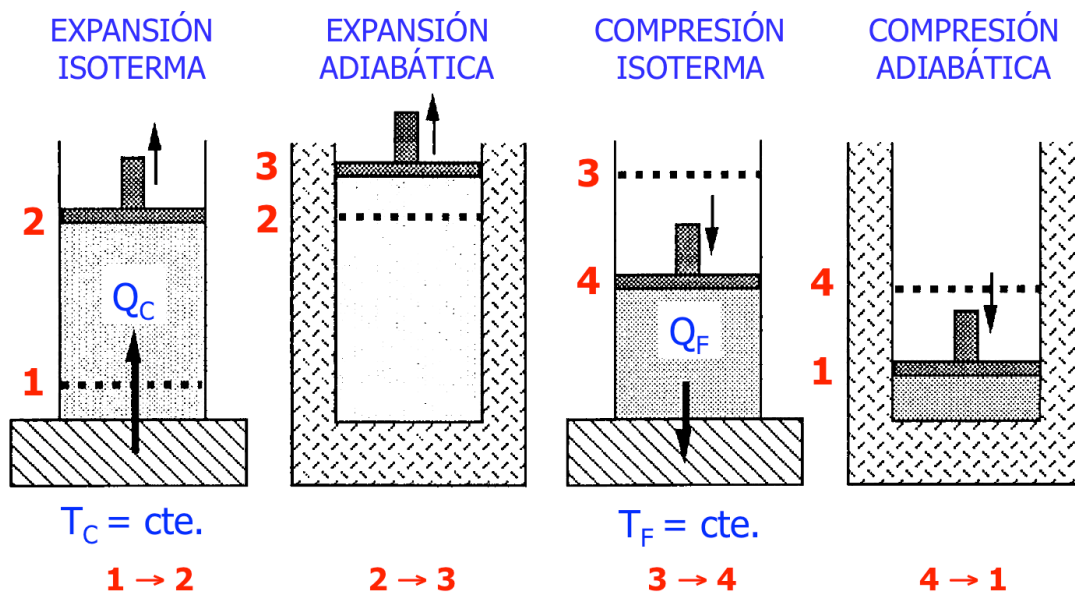
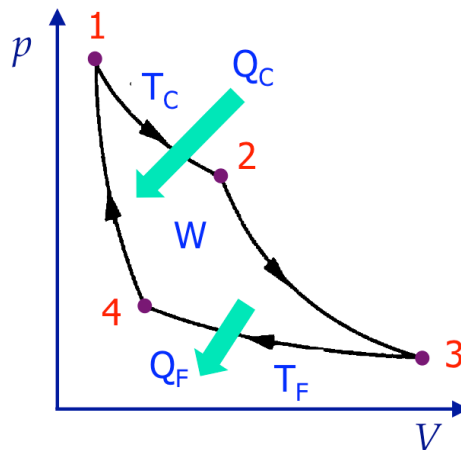
7.- CICLO DE CARNOT

7.1.- El ciclo de Carnot

Existen muchos procesos cíclicos para la transformación de calor en trabajo, pero el más simple es el ciclo de Carnot. En este ciclo la sustancia de trabajo realiza intercambios de calor con dos focos a temperaturas T_C y T_F , con $T_C > T_F$, siguiendo un proceso **totalmente reversible**. Esto exige que el ciclo de Carnot esté formado por *dos transformaciones isothermas y dos transformaciones adiabáticas*. En un diagrama pV el ciclo de Carnot realizado por un gas ideal toma la forma de la siguiente figura. Los cuatro procesos que tienen lugar son:

- (a) Transformación 1→2: **Expansión isoterma** a la temperatura T_C : Calor absorbido $Q_C > 0$.
- (b) Transformación 2→3: **Expansión adiabática** de T_C a T_F : $Q = 0$.
- (c) Transformación 3→4: **Compresión isoterma** a la temperatura T_F : Calor cedido $Q_F < 0$.
- (d) Transformación 4→1: **Compresión adiabática** de T_F a T_C : $Q = 0$.

Diagrama p-V para un ciclo de Carnot realizado por un gas ideal



El trabajo neto W realizado por el sistema durante el proceso viene representado por el área incluida dentro del ciclo $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ y el flujo neto de calor es:

$$\text{Flujo neto de calor por ciclo} = Q_C + Q_F = Q_C - |Q_F|$$

Por tratarse de un ciclo en el que los estados inicial y final coinciden, la variación de energía interna es nula, $\Delta U = 0$, y según el Primer Principio:

$$W = Q_C + Q_F = Q_C - |Q_F|$$

El rendimiento del ciclo será:

$$\eta = \frac{W}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C}$$

En el caso en el que la sustancia de trabajo es un **gas ideal**, al ser la energía interna únicamente es función de la temperatura, a lo largo de las isothermas $1 \rightarrow 2$ y $3 \rightarrow 4$ el trabajo de expansión y de compresión del gas será igual al calor correspondiente absorbido y cedido (no hay variación de energía interna):

$$\left. \begin{aligned} Q_C = W_{12} &= nRT_C \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ Q_F = W_{34} &= nRT_F \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \end{aligned} \right\}$$

Por consiguiente, sustituyendo en la expresión del rendimiento, queda:

$$\eta = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = \frac{nRT_C \ln(V_2 / V_1) + nRT_F \ln(V_4 / V_3)}{nRT_C \ln(V_2 / V_1)} = \frac{T_C \ln(V_2 / V_1) + T_F \ln(V_4 / V_3)}{T_C \ln(V_2 / V_1)}$$

Teniendo en cuenta la relación temperatura-volumen en un proceso adiabático:

$$\left. \begin{aligned} T_C V_2^{1-\gamma} &= T_F V_3^{1-\gamma} \\ T_C V_1^{1-\gamma} &= T_F V_4^{1-\gamma} \end{aligned} \right\}$$

dividiendo miembro a miembro resulta:

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

de donde:

$$\ln(V_4 / V_3) = \ln(V_1 / V_2) = -\ln(V_2 / V_1)$$

y la expresión del rendimiento toma finalmente la forma:

$$\boxed{\eta = \frac{T_C - T_F}{T_C}}$$

es decir, **el rendimiento del ciclo de Carnot depende exclusivamente de la temperatura absoluta de los dos focos de calor.**

Teniendo en cuenta la definición de rendimiento es fácil ver que, en un ciclo de Carnot, se cumplen las relaciones:

$$1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_C}{T_C} = -\frac{Q_F}{T_F} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_C}{T_C} = \frac{|Q_F|}{T_F}$$

que también puede escribirse en la forma:

$$\boxed{\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0}$$

7.2.- Ciclo de Carnot funcionando a la inversa

Como el ciclo de Carnot es un ciclo reversible, es posible que se invierta el sentido de las transformaciones, en cuyo caso el ciclo actúa como un **refrigerador**, recibiendo una cantidad de trabajo del exterior y pasando calor de un foco frío a otro caliente.

En este caso $W < 0$, $Q_F > 0$ y $Q_C < 0$ la **eficiencia del refrigerador**, E , se define mediante la expresión:

$$E = \frac{Q_F}{-W} = \frac{Q_F}{|W|}$$

de modo que en el caso de un ciclo de Carnot se tiene:

$$\boxed{E = \frac{Q_F}{|Q_C| - Q_F} = \frac{T_F}{T_C - T_F}}$$

Por otra parte, como toda máquina frigorífica bombea calor de un foco frío hacia uno caliente, agregándole además una cierta energía, resulta que una máquina frigorífica puede utilizarse en invierno como *medio de calefacción*, enfriando la calle fría y calentando el local más cálido (*máquina frigorífica instalada al revés*). Entonces puede utilizarse el **ciclo inverso de Carnot** como **bomba de calor** (máquina calefactora), en cuyo caso la eficiencia E_C es:

$$E_C = \frac{Q_C}{W}$$

es decir:

$$\boxed{E_C = \frac{Q_C}{Q_C + Q_F} = \frac{T_C}{T_C - T_F}}$$

7.3.- Teorema de Carnot

A partir del Segundo Principio de la Termodinámica puede demostrarse que **ninguna máquina operando entre dos temperaturas determinadas posee un rendimiento superior al de una máquina de Carnot que funcionase entre las mismas temperaturas** (teorema de Carnot). Además, todas las máquinas reversibles funcionando entre los mismos focos tienen igual rendimiento de manera que la conversión de calor en trabajo en una máquina reversible no depende de la sustancia de trabajo, sino de las temperaturas de los focos. El rendimiento, para una máquina reversible es, entonces, el dado por la expresión del rendimiento para el ciclo de Carnot.

Asimismo, se verifica que para cualquier máquina que trabaje de forma irreversible, su rendimiento es siempre menor que el de una máquina que trabaje según el Ciclo de Carnot entre las mismas temperaturas que la irreversible y, por tanto, menor que el rendimiento de una máquina reversible.

7.4.- Escala termodinámica de temperaturas

Sabemos que el rendimiento del ciclo de Carnot no depende de la naturaleza de la sustancia que describa el ciclo, y esto conduce a una conclusión importante en relación a la temperatura. Es posible definir una **escala termodinámica de temperaturas** a partir de la relación entre dos temperaturas cualesquiera y las cantidades de calor tomada y cedida por un fluido que evoluciona según un ciclo de Carnot. Hemos visto que para una máquina térmica de Carnot se tiene:

$$\frac{T_C}{T_F} = \frac{Q_C}{|Q_F|}$$

y para un refrigerador de Carnot:

$$\frac{T_C}{T_F} = \frac{|Q_C|}{Q_F}$$

por lo que, en general, podremos escribir para los dos casos la relación:

$$\frac{T_C}{T_F} = \frac{|Q_C|}{|Q_F|}$$

Como esta relación no está ligada a la sustancia operante según el ciclo, la escala de temperaturas así definida, no depende de las propiedades particulares de ninguna sustancia. Si la máquina de Carnot funciona entre

dos focos a temperaturas T_1 y T_2 intercambiando las cantidades de calor Q_1 y Q_2 entonces la última ecuación se convierte en:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \Rightarrow T_1 = T_2 \frac{|Q_1|}{|Q_2|}$$

Si la temperatura T_1 se elige arbitrariamente como la del punto triple del agua y se le asigna el valor 273.16 K, la temperatura termodinámica se define como:

$$T_1 = 273.16 \frac{|Q_1|}{|Q_{tr}|}$$

De este modo la temperatura T_1 de un sistema se obtiene midiendo el calor Q_1 que intercambia con el mismo una máquina reversible que opera entre este sistema y un foco de agua en su punto triple, siendo Q_{tr} el calor intercambiado con este foco. Esta escala termodinámica de temperatura coincide con la **escala Kelvin**.

8.- ENTROPÍA

8.1.- Definición de entropía

Los enunciados que hemos presentado hasta el momento del Segundo Principio de la Termodinámica están relacionados bien con las máquinas térmicas, bien con los refrigeradores. Sin embargo, existe una forma de expresar este Segundo Principio en la que no se hace referencia a ningún tipo de dispositivo o proceso práctico, sino que se formula en términos de una cantidad más abstracta: La **entropía** de un sistema.

Sabemos que para un ciclo el cambio en las variables de estado de un sistema es cero, puesto que el sistema regresa a su estado inicial. Por tanto, en un ciclo se cumplen las relaciones:

$$\Delta U = 0 \quad \Delta p = 0 \quad \Delta T = 0 \quad \Delta V = 0$$

Sin embargo, las aportaciones de calor y trabajo que tienen lugar en un ciclo (como el de una máquina térmica) son generalmente diferentes de cero:

$$Q \neq 0 \quad W \neq 0$$

En el primer caso decimos que U , p , T y V son funciones de estado del sistema.

Vamos a introducir ahora una nueva función de estado, la **entropía** de un sistema S . Para ello, supongamos que un sistema a temperatura T experimenta un proceso infinitesimal en el que el sistema absorbe o cede **reversiblemente** una cantidad de calor dQ . El cambio en la entropía del sistema, dS , se define como:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Integrando esta ecuación se obtiene el cambio de entropía del sistema entre dos estados 1 y 2 de un sistema:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

donde la integral se calcula para un proceso reversible que conecte los dos estados del sistema. Así pues, la entropía tiene dimensiones de energía dividida por temperatura termodinámica y la unidad de la entropía en el S.I. es J/K. Es importante tener en cuenta que esta definición de entropía es válida sólo para un proceso reversible y que no es aplicable a un proceso irreversible.

Para un ciclo se cumple que $\Delta S = 0$. En particular, para un **ciclo de Carnot** hemos visto que:

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

Para el caso de un ciclo reversible cualquiera, éste puede aproximarse por un conjunto de ciclos de Carnot y en este caso se cumplirá:

$$\sum \frac{dQ}{T} = 0$$

donde la suma se extiende a todo el conjunto de ciclos de Carnot que sirven para aproximar el ciclo real.

El concepto de entropía fue introducido por Clausius que comprobó que esta función de estado *varía en el sentido creciente en cualquier evolución espontánea de un sistema aislado*. De esta forma su aumento nos indica el sentido espontáneo de las transformaciones, es decir, la respuesta a la pregunta que exigía un Segundo Principio de la Termodinámica.

De un modo general, puede afirmarse que todo cambio que conduzca a una mayor uniformidad, ya sea por igualación de temperaturas, presiones o por conversión de movimientos ordenados en caóticos y todo cuanto

represente igualación de diferencias, lleva consigo una disminución de posibilidades, una **degradación de energía**.

Así pues, el valor energético de un sistema no depende sólo de la materia y de la energía que contiene, sino de algo más que expresa lo que hay contenido en él, de rango o calidad, esto es, de **ordenación**; en resumen, todas las evoluciones naturales tienden al desorden. La medida de este **desorden** se ha logrado gracias al Segundo Principio, pues según las ideas de Boltzmann **la entropía es una medida del desorden**.

8.2.- Cálculo de variaciones de entropía

Cuando un sistema experimenta un proceso, el cambio de entropía de dicho sistema solamente depende de los estados inicial y final. Así, el proceso real puede ser reversible o irreversible, puede ser cuasiestático o explosivo, sin embargo, para evaluar un cambio de entropía con la ecuación que hemos dado para ΔS es esencial usar un proceso reversible que conecte los estados inicial y final del sistema y luego calcular la integral para este proceso reversible. El resultado, la diferencia de entropía entre los dos estados, es el mismo independientemente del proceso que verdaderamente haya ocurrido. El proceso reversible sólo debe utilizarse para el cálculo.

8.2.1.- Cambio de fase

En un cambio de fase real el calor se transfiere irreversiblemente. Sin embargo, para calcular la diferencia de entropía de las dos fases puede diseñarse un proceso reversible que conecte los estados inicial y final. Por ejemplo, si se trata de la fusión del hielo en agua, puede hacerse uso de un foco cuya temperatura sea insignificamente mayor que la del hielo y podemos cederle calor reversiblemente en el punto de fusión. De este modo el calor absorbido por el hielo viene determinado por el calor de fusión L :

$$Q = mL$$

Para este proceso reversible, teniendo en cuenta es isotermo, podemos obtener fácilmente la variación de entropía ΔS , cuyo valor será:

$$\Delta S = S_{\text{líquido}} - S_{\text{sólido}} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{T_i}^{T_f} dQ = \frac{Q}{T} = \frac{mL}{T}$$

8.2.2.- Cambio de temperatura

Si se trata de aumentar la temperatura de un cuerpo de masa m reversiblemente a presión constante, habrá que suministrarle una cantidad de calor:

$$dQ = mc_p dT$$

para aumentar la temperatura en dT . Luego. el cambio total de entropía será:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{mc_p dT}{T} = mc_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

8.2.3.- Cambio de volumen

Cuando se estudió el Primer Principio se analizó la experiencia de Joule, en la que un gas se expansionaba libremente de una cámara a otra que inicialmente estaba vacía. En este proceso $Q = 0$, $W = 0$ y $\Delta U = 0$. Esto implicaba que, para un gas ideal, $U = f(T)$. Veamos cual es la variación de entropía en este proceso. Para ello supongamos que un gas ideal se encuentra inicialmente a temperatura T ocupando un volumen V_i y dicho gas experimenta una expansión libre hasta un volumen mayor V_f . Esta expansión libre es **irreversible**, ya que un pequeño cambio de las condiciones externas no invierten el sentido de la expansión. Por tanto, aunque en la expansión irreversible $Q = 0$, no deberá permanecer constante la entropía. Imaginemos un proceso reversible que transfiere n moles de un gas ideal especificado (V_i, T) al estado (V_f, T) . Como los estados inicial y final tienen la misma temperatura, usamos una expansión reversible e isoterma desde V_i a V_f . De acuerdo con el Primer Principio, el calor cedido en cada etapa infinitesimal es:

$$dQ = dU + dW = 0 + pdV = pdV$$

donde hemos tenido en cuenta que para un gas ideal $dU = 0$, debido a que $dT = 0$. Haciendo uso de la ecuación de estado de un gas ideal $pV = nRT$, se obtiene:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{pdV}{T} = \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = \frac{nRdV}{V}$$

y por tanto:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRdV}{V} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Como en una expansión el volumen aumenta el logaritmo será positivo y, por tanto, $\Delta S > 0$. Es decir, **en la expansión libre de un gas la entropía aumenta**.

8.3.- Entropía y segundo principio

Cualquier proceso puede describirse en función de los cambios del sistema de nuestro interés y de su entorno o alrededores. Así, un sistema junto con las partes relevantes de su entorno constituyen un sistema aislado más grande, que denominamos universo. Consideremos ahora los cambios de entropía que ocurren en un proceso, para lo cual denominamos el cambio en la entropía de nuestro sistema como ΔS_{sist} y el cambio en la entropía de su entorno por ΔS_{ent} . La suma de estos cambios es igual al cambio en la entropía del universo ΔS_{univ} :

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ent}$$

En todos los cálculos se encuentra que la entropía del universo aumenta o permanece constante, pero nunca disminuye. Este resultado está de acuerdo con otra expresión más del Segundo Principio de la Termodinámica, denominada **expresión de la entropía del Segundo Principio**:

“En cualquier proceso. la entropía del universo o aumenta (si el proceso es irreversible) o permanece constante (si el proceso es reversible)”:

$$\Delta S_{univ} > 0$$

Puesto que un proceso reversible es sólo un modelo ideal, todos los procesos reales son irreversibles y, por tanto, para cualquier proceso real la entropía del universo aumenta.

Si el Segundo Principio permite que un proceso real ocurra (aumentando con ello la entropía del universo), entonces el proceso inverso no puede tener lugar pues violarla el Segundo Principio al disminuir la entropía del universo. De esta forma, el Segundo Principio de la Termodinámica, o el aumento de entropía del universo, explica la naturaleza unidireccional de los procesos macroscópicos, la “dirección del tiempo” va en el sentido que corresponde al aumento de entropía. Esto es. la evolución en el tiempo de los sucesos siempre es hacia estados del universo de igual o mayor entropía. Esta

conclusión fue deducida por vez primera por Clausius (1865) Y le condujo a su famoso aforismo:

‘Die Energie der Welt ist konstant; die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu’.

Es decir. los dos principios termodinámicos referidos al universo toman la siguiente forma:

- 1.- La energía del universo es constante.
- 2.- La entropía del universo tiende a un máximo.

La noción de **entropía** está estrechamente ligada a la idea de **desorden**, siendo debido a Boltzmann (1877) el establecimiento de esta relación. La entropía de un sistema aumenta si se incrementa el desorden. Por ejemplo, durante el cambio de fase de sólido a líquido aumenta el desorden, pues las moléculas del líquido están más desordenadas que las del sólido y, por tanto, hay un aumento en la entropía.